

United States Patent [19]

Setzer et al.

[11] 4,415,484

[45] Nov. 15, 1983

[54] AUTOTHERMAL REFORMING CATALYST

[75] Inventors: Herbert J. Setzer, Ellington; Roger R. Lesieur, Enfield; Sam Karavolis, East Hampton, all of Conn.

[73] Assignee: United Technologies Corporation, Hartford, Conn.

[21] Appl. No.: 372,253

[22] Filed: Apr. 26, 1982

[51] Int. Cl.³ B01J 21/04; B01J 23/58

[52] U.S. Cl. 502/332; 423/651

[58] Field of Search 252/466 PT; 423/651

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,038,566	4/1936	Huettner	23/212
3,222,132	12/1965	Dowden	423/652
3,320,182	5/1967	Taylor et al.	252/466
3,403,111	9/1968	Colgan et al.	252/465
3,522,024	7/1970	Billings et al.	48/214
4,008,180	2/1977	Rausch	252/466 PT
4,094,821	6/1978	McVicker et al.	252/466 PT

4,101,449	7/1978	Noda et al.	252/457
4,124,490	11/1978	Collins et al.	208/139
4,141,817	2/1979	McVicker et al.	208/139
4,155,835	5/1979	Antal	208/89
4,183,829	1/1980	Adachi et al.	252/466 PT
4,216,123	8/1980	Banks et al.	252/466

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

52-31994 3/1977 Japan 252/466 PT

Primary Examiner—W. J. Shine

Attorney, Agent, or Firm—Harry J. Gwinnell

[57] ABSTRACT

High activity steam reforming catalysts are described particularly adapted for use in autothermal reforming processes. A rhodium catalyst on a calcium oxide impregnated alumina substrate allows the autothermal reforming process to take place with substantially no carbon plugging at oxygen to carbon ratios below what had been considered critical for avoiding carbon plugging of the catalyst in the past.

2 Claims, 4 Drawing Figures

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—196849

⑤ Int. Cl.³

B 01 J 23/58

23/02

C 01 B 3/26

識別記号

庁内整理番号

7624—4G

7624—4G

7918—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月16日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ オートサーマル蒸気改質プロセス及び触媒

⑮ 特 願 昭58—74867

⑯ 出 願 昭58(1983)4月26日

優先権主張 ⑰ 1982年4月26日 ⑱ 米国(US)
⑲ 372253

⑳ 発 明 者 ハーバート・ジェイ・セツツア
ー
アメリカ合衆国コネチカット州
エリントン・ヴァージニア・ド
ライヴ17

㉑ 発 明 者 ロジャー・アール・レシユア
アメリカ合衆国コネチカット州

㉒ 発 明 者 サム・カラヴオリス
アメリカ合衆国コネチカット州
イースト・ハンプトン・チエス
ナット・ヒル24

㉓ 出 願 人 ユナイテッド・テクノロジーズ
・コーポレーション
アメリカ合衆国コネチカット州
ハートフォード・フィナンシヤ
ル・プラザ1

㉔ 代 理 人 弁理士 明石昌毅

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

オートサーマル蒸気改質プロセス及び触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 水素生成のため触媒床の上に燃料、蒸気及び予熱された空気の混合物を通過させる過程を含むオートサーマル蒸気改質プロセスに於て、触媒材料として、標準動作条件下で触媒上に炭素の生成を実質的に避けるため、約10%～約35%の酸化カルシウムを含浸されたアルミナ基質に支持された重量比で約0.01%～約6%のロジウムを含む触媒を使用することを特徴とするオートサーマル蒸気改質プロセス。

(2) オートサーマル改質装置内で実質的に炭素なしで使用するのに特に適した高活性触媒に於て、約10%～約35%の酸化カルシウムを含浸されたアルミナ基質上に支持された重量比で約0.01%～約6%のロジウムを含んでいることを特徴とする触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水素製造のため蒸気の注入を用いる気体状及び(または)液体状炭化水素の触媒改質に係る。

水素製造のために、蒸気の存在下に高い温度で触媒を用いて炭化水素材料を処理することは良く知られている。一般に使用される炭化水素材料は0.1ppm(重量比)イオウ分に脱硫されている天然ガス及びナフサである。水素、一酸化炭素及び二酸化炭素が反応の生成物である。これらの生成物はしばしば冷却され、且シフト・コンバージョン触媒の上を通され、そこで一酸化炭素が更に蒸気と反応して追加的な水素及び二酸化炭素を生成する。

水素発生装置、特に燃料電池発電プラント用の水素発生装置は重質燃料及び将来は石炭から誘導された液体で作動することを要請される。これらの重質蒸留燃料は、通常の蒸気改質プロセスに対して必要とされる0.1ppmイオウ分に容易に脱硫され得ない。脱硫なしの重質燃料の直接改質は、イオウの存在下の触媒活性度の低下を克服するた

め、高い温度を必要とする。商業的に入手可能なニッケル蒸気改質触媒がこのようにして用いられる時、炭素沈澱及び反応器閉塞が生じ、反応器の作動が維持され得ない。通常のニッケル触媒による炭素生成の問題は炭化水素／蒸気燃料混合物への空気または酸素の添加により克服され得ない。0.42～0.46に等しくまたはそれよりも大きい酸素対炭素比(O_2/C)の炭素生成は1360°F(738℃)予熱によりなくされる。水素生成を最大化するため、酸素対炭素比を0.42以下に下げることが望ましい。例えば、燃料電池発電プラント用としては、0.35の範囲の O_2/C が望ましい。

一般に、通常のオートサーマル改質装置は、アルファアルミナまたはマグネシアをドーパされたアルミナの上に15～25%ニッケルを含む高活性ニッケル改質触媒を使用する。しかし、使用中に、ニッケル改質触媒は、もし酸素対炭素比が臨界レベル以下に低下するならば、炭素閉塞を生ずる。期待されるように、オートサーマル改質装置

の効率的な作動のために必要とされる酸素対炭素比はこの環境でニッケル改質触媒の炭素閉塞を防止するのに必要な臨界的酸素対炭素比よりも低い。例えば、オートサーマル反応器作動に対して、0.35またはそれよりも小さい酸素対炭素比が必要とされ、それに対してこのような反応器に対する典型的な臨界的酸素対炭素比は1360°F(738℃)の反応予熱温度に於て0.42～0.46である。

従って、酸素レベルに余り敏感でなく且特に酸素対炭素比のため炭素閉塞に余り敏感でなく、オートサーマル改質装置に用いるのに特に適する改質触媒が必要とされる。

本発明は、過去に臨界的酸素対炭素比として考えられていたレベルよりも低いレベルで炭素閉塞を実質的に回避し、オートサーマル改質システムで使用するのに特に適する触媒に向けられている。更に、このような炭素閉塞が、No.2燃料油の沸点までの沸点を有する改質装置燃料を用いる場合に、回避されることが見出されている。これらの

触媒はカルシアで含浸されたアルミナ支持体の上にロジウムを含んでいる。本発明の他の特徴は、このような触媒を使用するオートサーマル改質プロセスを含んでいる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は以下の図面による説明から一層明らかになる。

本発明によれば、 Al_2O_3 は好ましくはペレット形態で、特に反応器サイズ及び他のシステム変数に基いて選定されたサイズのペレットの形態で使用される。これらのペレットは約0.14インチ(0.356cm)の平均長さで典型的に約0.125インチ(0.318cm)の直径であり、オハイオ州、クリーブランドのHarshaw Chemical Co.から商業的に入手可能である(商品名A1-4104E)。

アルミナをカルシウム塩(好ましくは硝酸カルシウム)の溶液(好ましくは水溶液)で含浸し、続いて乾燥して溶剤を除き、且空気中で軽焼きして沈澱された塩を酸化カルシウムに酸化することにより酸化カルシウムがアルミナに添加される。

軽焼き温度は使用される特定の塩に関係して変化するが、一般的には例えば硝酸カルシウムに対しては約1850°F(1010℃)の温度が用いられる。軽焼き後に約10%～約35%、好ましくは約15%(重量比)、のカルシウムが支持材料内に存在するように、十分なカルシウム塩が支持材料上に沈澱される。

マグネシウムでプロモートされカルシアで安定化されたアルミナも使用され得る。このようなアルミナは、安定化されたアルミナをマグネシウム塩(好ましくは硝酸マグネシウム)の溶液(好ましくは水溶液)で含浸し、続いて乾燥して溶剤を除去し、且空気中で軽焼きして沈澱された塩を酸化マグネシウムに酸化することにより得られる。軽焼き温度は使用される特定の塩に関係して変化するが、一般に例えば硝酸マグネシウムに対しては約1800°F(982℃)の温度が用いられる。軽焼き後に約3%～約15%、好ましくは約5%(重量比)のマグネシウムが支持材料内に存在するように、十分なマグネシウム塩が支持材料

上に沈殿される。

本発明によるロジウム触媒材料は任意の通常の方法で好ましくは水溶液から基質材料上に沈殿される。ロジウム塩及び典型的に硝酸塩が水溶液若しくは有機溶媒内に溶解され、基質上で乾燥される。使用されるロジウムの量は広範囲に互り変化するが、一般には約0.01%～約0.6%、好ましくは約0.5%（重量比）、のロジウムプラス触媒支持材料に基く量で用いられる。

例

163 mlのH₂O内に溶解された552.5gのCa(NO₃)₂・4H₂Oを含む溶液が295gのHarshaw A1-4104Eアルミナを含浸するのに用いられた。含浸された材料は2時間に互り超音波攪拌機内で攪拌され、次いで30分間に互り静止状態におかれた。過剰溶液が他へは移され、また含浸された支持材料が一晩に互り250°F（125℃）で乾燥され、また週末（85時間）に互り1575°F（857℃）で、また次いで2時間に互り1900°F（1030℃）で乾

焼された。407gのこの材料が、次いで233 mlの水溶液中の6.5gのRh(NO₃)₃・2H₂Oの溶液で含浸された。この材料が5分間に超音波攪拌機内で攪拌され、一晩に互り静止状態におかれ、且3時間に互り110℃で乾燥された。

本発明による触媒の改良された性能の例が第1図に示されており、ここでAはCaOで含浸されたAl₂O₃；BはCaOで含浸されたAl₂O₃上の酸化鉄；Cは本発明によりCaOで含浸されたAl₂O₃上のロジウム、またBは商業的なニッケル触媒（アルファアルミナ上の重量比で25%のニッケル）である。また結果が第1図及び第3図に示されている。

試験は直径2インチ（5.08cm）及び長さ約24インチ（60.96cm）のオートサーマル改質装置内で行われた。熱は燃料及び空気の内部燃焼により発生された。No.2燃料油が燃料として用いられた。No.2燃料油を用いる場合のロジウム触媒材料上の炭素生成が減少するだけでなく、

酸素対炭素比が通常のニッケル触媒及び金属酸化物よりも実質的に低く保たれ、発生される水素の品質が向上し且改質効率が向上することが解る。

第2図にも本発明による触媒の改善された性能特性が示されており、ここでDは商業的なニッケル改質触媒であり、Cは本発明によるCaOを含浸されたアルミナ上のロジウムである。

反応体は長さ1インチ（2.54cm）または重量0.5gの触媒材料を含む内径0.305インチ（0.775cm）のアイソサーマル筒型蒸気マイクロ改質装置内で改質された蒸気であった。重量比で2.225ppmのH₂S（1気圧に於て）を含むエタンが燃料として用いられた。

第2図には、触媒に対するデータが通常のArrheniusグラフで示されている。このグラフには、反応速度定数（k）が絶対試験温度の逆数を横軸にとってプロットされている。反応速度定数（k）（活性度と同意語）は擬一次速度式

$$k = (\text{空間速度}) \times \ln \frac{1}{\left(1 - \frac{96\text{ 炭素}}{100}\right)}$$

で定義されている。

Al₂O₃ペレット（Harshaw A1-4104E）による以前の試験では、マイクロ反応器触媒の目視検査により触媒床内の炭素の生成が示された。しかし、この同一のアルミナに本発明による酸化カルシウム及びロジウムを添加することにより、このような炭素生成は実質的になくなった。Al₂O₃ペレットにより沈殿された炭素はアルミナ粒子を包み込むマトリックスを形成するのに十分な大きさであり、その結果炭素内に包み込まれた多くのアルミナ粒子の大きな凝団が生じた。Al₂O₃ペレットがこの例のようにCaOで含浸されロジウムで処理された時、触媒床内に炭素は見出されなかった。

上記のように、オートサーマル改質プロセスで燃料、蒸気及び予熱された空気が混合され、且触媒床の上に通された。反応体の温度を高め且反応により吸熱される熱を供給するため、空気が反応体に加えられる。効率的に作動させるため、加えられる空気の量は最小に保たなければならない。

炭化水素内の代表的な酸素対炭素比は、商業的ニッケル触媒を用いる場合の0.42~0.46よりも著しく低く1360下(738℃)に於て0.35~1である(第1図参照)。このことは反応温度を下げ、且この環境で用いられる触媒の活性度を大きくするのに有効である。動作温度に於て、アルファアルミナ上のニッケルのような通常の蒸気改質触媒は活性度の点で不足である。

本発明によるロジウム触媒の高活性度は、通常のニッケル改質触媒及び金属酸化物触媒よりも低い温度で改質プロセスが行われることを可能にするだけでなく、反応器入口で急速な改質が行われるため、温度が第3図に示されている他の触媒のように高いピークを生じない。試験は上記のオートサーマル改質装置内で行われ、改質装置の全長が触媒で満たされ、また温度測定が標準的な熱電対で行われた。B、C及びDは第1図で定義されている通りである。

第4図には、No.2燃料油と本発明によるロジウム触媒C及び商業的触媒D(アルファアルミナ

上の25%ニッケル)とを用いる同一のオートサーマル改質装置内で時間と共に圧力の変化を測定した結果が示されている。この図面から解るように、商業的ニッケル触媒では時間と共に圧力低下が著しく増大し且著しい炭素生成が示されるが、本発明による触媒では圧力低下が増大せず炭素生成は示されない。酸素対炭素比は図面に示されているようにCに対しては0.35から0.40へ変化して0.35へ戻り、またDに対しては0.41である。

本発明によるロジウム触媒は単独で用いられ得るが、オートサーマル改質装置に対する特に魅力的な配置ではかかる改質装置内に酸化鉄または炭素許容触媒の入口部分が使用されている。

この入口部分で、全ての酸素が炭化水素と反応し、温度が急速に増大する。この領域の下流で、反応器は本発明の高活性触媒ロジウムでロードされている。この後者の領域で、炭化水素及び反応媒物が蒸気と反応する。蒸気との反応の吸熱性のために、温度は低下し、この領域内に高活性触

媒を有することが重要である。かかる多重触媒システムに対する典型的な比は例えば酸化鉄触媒を含む反応器長さの1/3、また本発明の高活性ロジウムを含む反応器長さの2/3である。かかる多重触媒システムの使用は最大許容可能な反応器温度でも大きなフリキシビリティを可能にし、また反応器内に空気を導入する方法を可能にする。

本発明による上記改質装置は燃料電池用に制限されないが、この目的で使用される時、イオウ含有天然ガスからNo.2燃料油のような重質イオウ含有燃料までの範囲のイオウ含有燃料が本発明により成功裡に使用され得る。ガス化された石炭及び石炭から誘導された液体のような合成燃料も本発明で使用するのに適している。石炭及びシェール油の様な石油以外から誘導された炭化水素が、天然ガスまたは天然ガス及びNo.2燃料油の混合物の性質と少くとも等しい性質を有する限り、同様に本発明で使用するのに適している。更に、本発明による触媒は、酸化反応、重質燃料のガス化、エチレン製造に於ける蒸気分解等のように炭素生

成が問題となる任意のシステムで有用である。

本発明を特にオートサーマル改質装置で使用するものとして説明してきたが、他の形式の上記改質装置でも同様に使用され得ることは当業者に明らかである。更に使用可能な燃料の全ての範囲が本発明による触媒システムを通されてはいないが、含まれている反応に基いて、No.2燃料油と同様に高い沸点を有する任意の炭化水素燃料が本発明の触媒と共に使用可能であると考えられる。更に、本発明による触媒は酸化反応、重質燃料のガス化、エチレン製造に於ける蒸気分解などのように炭素生成が問題となる任意のシステムで有用である。

本発明をその詳細な実施例について図示し説明してきたが、本発明の範囲内でその形態及び細部に種々の変更が可能であることは当業者により理解されよう。

4. 図面の簡単な説明

第1図は酸素対炭素比及び反応温度の関数として種々の触媒に対する炭素なし蒸気改質作動の範囲を示す図である。

第2図は温度の関数として本発明による触媒材料の活性度を示す図である。

第3図はその高い活性度の結果として本発明による触媒に於ける低い温度上昇を示す図である。

第4図はオートサーマル改質装置内の改質触媒の圧力低下の増大を示す図である。

特許出願人 ユナイテッド・テクノロジーズ・
コーポレーション
代理人 弁理士 明石昌毅

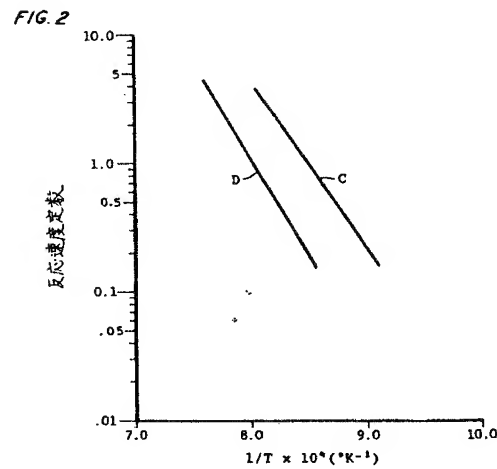
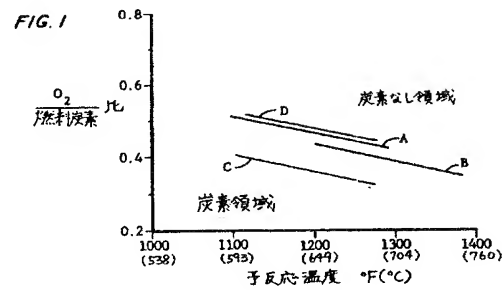


FIG. 3

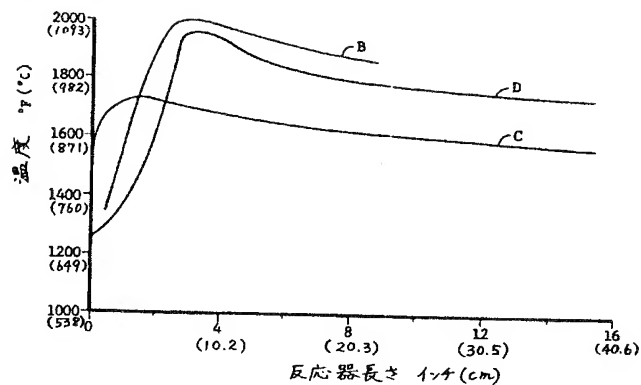
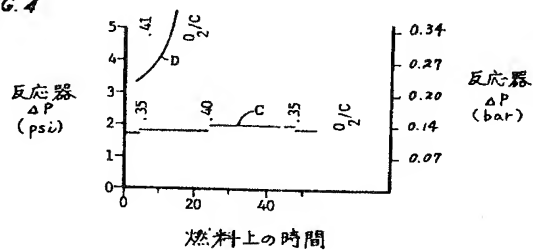


FIG. 4



第1頁の続き

②発明者 ウェイン・ジー・ナック
アメリカ合衆国コネチカット州
スタフォード・スプリングス・
レークビュー・ドライブ8